

*ЛАРИЧЕВ Тимофей Альбертович*

**МАССОВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГАЛОГЕНИДОВ  
СЕРЕБРА В ВОДНО-ЖЕЛАТИНОВЫХ СИСТЕМАХ**

**02.00.04 - физическая химия**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии  
Кемеровского государственного университета

**Научный консультант:** доктор химических наук, профессор,  
академик МАН ВШ  
**Сечкарев Борис Алексеевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Кузнецов Леонид Леонидович**  
доктор химических наук, профессор  
**Рябых Сергей Михайлович**  
доктор химических наук, профессор  
**Черкасова Татьяна Григорьевна**

**Ведущая организация:** Институт химии твердого тела и механохимии  
СО РАН

Защита состоится 20 декабря 2002 г. в 10.00 на заседании диссертационного  
Совета Д 212.088.03 в Кемеровском государственном университете  
(650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6, КемГУ)  
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КемГУ

Автореферат разослан 10 ноября 2002 г.

Ученый секретарь диссертационного  
Совета Д 212.088.03  
доктор химических наук, профессор



Сечкарев Б.А.

Актуальность проблемы. Основным требованием к фотографическим материалам во все времена оставалось обеспечение регистрации изображения с максимальной информационной плотностью за минимальный промежуток времени. В условиях интенсивного развития электронных систем регистрации оптической информации, конкурентоспособными оказываются галогенидосеребряные фотоматериалы нового поколения, сочетающие высокие показатели с точки зрения, как светочувствительности, так и разрешающей способности. Причем, в целом ряде случаев использование AgHal-фотографических материалов при одинаковом соотношении «светочувствительность / разрешающая способность», несравненно более экономично, чем использование различных электронных систем.

Задача оптимизации организации фотографического процесса в настоящее время решается уже не на уровне светочувствительного слоя в целом, а за счет регулирования свойств единичных регистрирующих элементов, т.е. на уровне отдельных галогенидосеребряных микрокристаллов. Создание ансамбля микрочастиц с заранее заданными свойствами является сложной инженерной задачей. В технологии галогенидосеребряных фотоматериалов в результате проведения стадии кристаллизации должна быть получена дисперсия AgHal с размерами микрокристаллов (МК) от 100 до 2000 нм в желатиновом геле (фотографическая эмульсия). При этом, полученные микрокристаллы должны обладать заранее заданными гранулометрической и кристаллографической однородностью и иметь вполне определенное распределение галогенид-ионов и примесей в объеме кристалла. Учитывая, что в литре полученной эмульсии содержится не менее  $10^{16}$  таких кристаллов, а также весьма низкую растворимость галогенидов серебра и их высокую термо- и фоточувствительность, можно прогнозировать сложность получения подобных систем. На практике количество методов, позволяющих синтезировать фотографические эмульсии в промышленном масштабе, оказывается весьма ограниченным.

Некоторое время назад складывалось впечатление, что разработанный в начале 40-х гг. XX века метод контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК) позволит синтезировать монодисперсные и кристаллографически однородные фотографические эмульсии. В методе КДК процесс осаждения галогенида серебра осуществляется путем введения растворов реагентов (обычно  $\text{AgNO}_3 + \text{KBr}$ ) в термостатированный реактор, в котором содержится интенсивно перемешиваемый водно-желатиновый раствор. В ходе кристаллизации в реакторе аппаратным способом поддерживаются на заданном

уровне концентрации избыточных бромид-ионов (значение  $pBr$ ), температура, значение  $pH$ . Использование метода КДК позволило развить и углубить теоретические представления о процессе массовой кристаллизации и решить большинство практических задач по созданию фотоэмульсий, содержащих микрокристаллы с необходимым набором свойств. Однако, со временем был выявлен целый ряд проблемных моментов. Было установлено, что процесс гомогенного фазообразования  $AgHal$  в ходе кристаллизации протекает практически непрерывно. Из-за низкой растворимости галогенидов серебра размер образующихся первичных микрочастиц очень мал (в обычных условиях синтеза фотоэмульсий не превышает 20-30 нм). Подобные МК имеют ограниченное применение в фотографии из-за их низкой светочувствительности. Для получения же частиц размера порядка 100-2000 нм необходимо обеспечить рост первичных кристаллов. Этот процесс в ходе массовой кристаллизации протекает самопроизвольно и остается наименее изученным с теоретической точки зрения, что не позволяет в полной мере управлять характеристиками синтезируемых МК.

Другой принципиальной проблемой является сложность масштабирования процесса массовой кристаллизации. Из-за этого возникают трудности с внедрением в массовое производство методик синтеза фотоэмульсий, разработанных в лабораторных условиях. Основным источником затруднений является недостаток теоретических знаний о процессах массовой кристаллизации в целом. Хотя эти процессы очень широко используются в современной химической технологии и интенсивно исследуются с самых разных позиций широким кругом ученых во всем мире, вопрос создания всеобъемлющей и работоспособной теории массовой кристаллизации далек от окончательного решения. Наглядным примером может служить ситуация с таблитчатыми (плоскими), микрокристаллами галогенида серебра (ПМК). Несмотря на то, что таблитчатые кристаллы  $AgHal$  широко используются для изготовления высокочувствительных фотопленок на протяжении, по меньшей мере, последних 25 лет, только сравнительно недавно была экспериментально показана важность процессов агрегации в формировании подобных кристаллов. До настоящего времени предметом дискуссий остается и механизм роста ПМК в ходе массовой кристаллизации. Поэтому проблема изготовления фотографических эмульсий, содержащих таблитчатые кристаллы с заданными структурой и дисперсионными характеристиками, может быть решена только после детального исследования процесса зародышеобразования галогенидов серебра в ходе массовой кристаллизации.

В процессе укрупнения МК после завершения зародышеобразования, ключевым является процесс рекристаллизации, т.е. роста более крупных кристаллов дисперсии за счет менее крупных частиц той же фазы в закрытой (физическое или Оствальдовское созревание) или открытой (двухструйная кристаллизация) системах. Понимание механизма и движущих сил процесса рекристаллизации позволило бы решить широкий круг как технологических, так и фундаментальных проблем в современной фотографической и коллоидной химии. Поэтому актуальной, на наш взгляд, является задача разработки модели массопереноса в бидисперсных системах, не противоречащей имеющимся экспериментальным данным. Однако при проведении классического Оствальдовского созревания в растворе подобные процессы массопереноса через раствор могут маскироваться собственным движением микрочастиц друг относительно друга. Есть основания полагать, что гораздо больше информации может дать исследование системы, в которой массообмен осуществляется между неподвижным частицами. Подобная неподвижность обеспечивается при проведении рекристаллизации в гелевой среде.

При исследовании процессов массопереноса в микросистемах необходимо уметь быстро и надежно отслеживать изменения дисперсионных характеристик ультрадисперсных частиц при минимальном уровне воздействия на изучаемые объекты. Для контроля изменений характеристик галогенидосеребряных микрочастиц в ходе рекристаллизации очень удобным представляется метод спектральной турбидиметрии. Но для использования турбидиметрического метода необходимо было предварительно провести специальное исследование закономерностей рассеяния света микрокристаллами галогенидов серебра. Все вышесказанное и определило цели представленной работы.

### Цель работы

Изучить закономерности рассеивания света фотографическими эмульсиями, содержащих изометрические и таблитчатые микрокристаллы  $\text{AgBr}$  и разработать методику определения дисперсионных характеристик МК турбидиметрическим методом.

Провести систематическое исследование процессов рекристаллизации микрокристаллов бромида серебра в водно-желатиновом геле с целью выявления факторов влияющих на кинетику процесса рекристаллизации в ходе массовой кристаллизации  $\text{AgHal}$  и позволяющих управлять протеканием этого процесса.

Установить взаимосвязь между условиями массовой кристаллизации и процессами агрегации новообразующихся частиц, приводящими к формирова-

нию зародышей таблитчатых и двойниковых кристаллов галогенидов серебра.

На основании полученного экспериментального материала разработать методику синтеза фотографической эмульсии, содержащей монодисперсные гексагональные гетерофазные таблитчатые микрокристаллы.

### Научная новизна

Проведено систематическое исследование закономерностей рассеивания света в видимом спектральном диапазоне (400-700 нм) мономодальными однородными (Cv~10%) эмульсиями AgBr содержащими изометрические микрокристаллы со средним эквивалентным диаметром в интервале 150-450 нм.

Разработана методика низкотемпературного выращивания изометрических и таблитчатых микрокристаллов AgBr путем проведения рекристаллизации бимодальной дисперсии бромида серебра в среде водно-желатинового геля.

Впервые получены кинетические зависимости изменения среднего размера крупных частиц в ходе рекристаллизации бимодальной дисперсии AgBr в водно-желатиновом геле при варьировании таких параметров, как межчастичное расстояние, различие в размере крупных и малых частиц, общий уровень растворимости бромида серебра.

Проведено исследование влияния условий массовой кристаллизации галогенидов серебра на процессы формирования зародышей таблитчатых микрокристаллов. Показано, что доля зародышей таблитчатых кристаллов среди образующихся МК AgBr определяется такими факторами, как гидродинамические условия в реакторе, концентрация избыточных бромид-ионов, температура, концентрация вводимых реагентов, наличие в системе малоразмерных микрокристаллов бромида серебра.

Разработана методика синтеза фотографической эмульсии, содержащей монодисперсные гексагональные гетерофазные таблитчатые микрокристаллы.

### Защищаемые положения

Условия эффективного формирования таблитчатых микрокристаллов в водно-желатиновом геле в ходе рекристаллизации малоразмерных AgBr МК.

Методика определения размера (в интервале 150-450 нм) частиц в мономодальных и бимодальных дисперсиях бромида серебра спектрально-турбидиметрическим способом.

Закономерности формирования зародышей таблитчатых кристаллов в ходе массовой кристаллизации бромида серебра. Возможность управления долей образующихся зародышей таблитчатых кристаллов за счет варьирования таких условий синтеза фотографических эмульсий, как способ введения рас-

творов реагентов, концентрация избыточных бромид-ионов, температура, концентрация вводимых растворов реагентов, наличие в системе малоразмерных микрокристаллов бромида серебра.

Методика синтеза фотографической эмульсии, содержащей монодисперсные гексагональные гетерофазные таблитчатые микрокристаллы.

### **Практическая значимость**

Разработана методика определения среднего размера фотоэмульсионных МК в интервале размеров 150–450 нм спектрально-турбидиметрическим методом. Определены граничные условия (по концентрации исходных микрокристаллов) эффективного формирования AgBr ПМК при рекристаллизации МЗЭ в желатиновом геле.

Создана методика синтеза фотографической эмульсии, содержащей монодисперсные гексагональные гетерофазные таблитчатые микрокристаллы. Результаты работы использованы при разработке перспективных образцов фотографических материалов специального назначения в организации в/ч 33825.

**Апробация работы.** Основные положения работы докладывались и обсуждались на IS&Ts 47th Annual Conference (New York, 1994), 6-й международной конференции "Радиационные гетерогенные процессы" (Кемерово, 1995), IS&Ts 48th Annual Conference (Washington, 1995), IS&Ts 49th Annual Conference (Minneapolis, 1996), IS&Ts 50th Annual Conference (Cambridge, 1997), 1997 International Symposium on Silver Halide Imaging (Vancouver, 1997), XVI-м Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (С.Петербург, 1998), 7-й международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово, 1998), IS&Ts 51st Annual Conference (Portland, 1998), International Congress on Imaging Science ICPS'98 (Antwerp, 1998), IS&Ts 52nd Annual Conference (Savannah, 1999), 2000 International Symposium on Silver Halide Imaging (Sainte-Adele, Quebec, Canada), IX Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2000 (Москва, 2000), 8-й международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово, 2001), Международном симпозиуме "Фотография в XXI веке" (С.Петербург, 2002), X Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2002 (Москва, 2002).

**Личный вклад автора.** В работу вошли результаты, полученные автором самостоятельно и совместно с аспирантами, дипломниками, соискателями и сотрудниками, выполнявшими под научным руководством автора диссертационные, дипломные и исследовательские работы. Часть результатов вошла

в кандидатскую диссертацию Просвиркиной Е.В., выполненную под научным руководством автора. Постановка задач и обсуждение результатов проведены автором как самостоятельно, так и совместно с научным консультантом и соавторами научных публикаций. Соавторов по публикациям, принимавшим участие во всем цикле работ, нет.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, приложения и списка использованных источников. Материал работы изложен на 226 страницах машинописного текста, включая 101 рисунок и 19 таблиц. Библиографический список включает 151 наименование.

## **Содержание работы**

**Глава 1** представляет собой обзор литературы, отражающей современные представления о процессах формирования кристаллов в целом, а также об основных подходах к описанию массовой кристаллизации.

Как известно, возникновение кристаллов является результатом двух элементарных процессов, независимых от того, происходит кристаллизация из газовой, жидкой или твердой фазы: 1) возникновения способного к росту зародыша субмикроскопического размера; 2) дальнейшего роста и превращения этого зародыша в кристалл, ограниченный поверхностями, характерными для соответствующего кристалла и условий роста. Выявлению механизма формирования зародышей посвящены многочисленные исследования по теории образования новой фазы, проведенные Фольмером, Каишевым, Френкелем, Зельдовичем, Дерягиным и др. Однако эта проблема до настоящего времени далека от окончательного решения. Наибольшую неопределенность вносит отсутствие информации о конкретных размере, форме и структуре образующихся зародышей<sup>1</sup>. Даже для однокомпонентных систем может существовать целый ряд вариантов фазового состава зародыша, который, в свою очередь, отличается от строения конечного кристалла. Поэтому современные теории зародышеобразования, несмотря на использование весьма сложного математического аппарата не имеют универсального характера. Имеются свои проблемы и с описанием процесса роста кристаллов из растворов. В частности, в большинстве современных моделей для проведения численных расчетов требуется знать трудноопределимые экспериментально

---

<sup>1</sup> Chernov A. Crystal Growth Science between the Centuries. // Journal of Material Science: Materials in Electronics. - 2001. - V.12. - P. 437-449.



параметры (например, уровень пересыщения или концентрацию растворенного вещества у поверхности растущего кристалла).

Еще более сложной становится ситуация при переходе к массовой кристаллизации (другие названия "промышленная" или "объемная" кристаллизация), в ходе которой происходит зародышеобразование и рост огромного количества малых кристаллов (порядка 1-1000 мкм) из раствора или расплава. В химической технологии данный процесс используют для изготовления и/или выделения из смесей соединений, образующих твердую фазу с их одновременной очисткой.

Принципиальными особенностями массовой кристаллизации являются: совмещение во времени процессов зародышеобразования и роста кристаллов, энергичное взаимодействие образующихся частиц между собой, а также необходимость учитывать помимо обычных для кристаллизации массового и энергетического баланса также и популяционный баланс в системе. Кроме того, массовая кристаллизация обычно происходит в условиях, далеких от равновесных, а ее результат зачастую сильно зависит от гидродинамики движения потоков в реакторе. И, наконец, конечной целью проведения массовой кристаллизации является получения огромного количества кристаллов ( $10^{10}$ - $10^{20}$ ) с наперед заданным распределением по размеру, форме и составу. Массовая кристаллизация, в частности, используется в технологии изготовления фотографических галогенидосеребряных материалов. Основным регистрирующим элементом фотопленки является эмульсионный слой, который представляет собой дисперсию микрокристаллов (МК) AgHal в желатине. Наиболее массовым способом изготовления галогенидосеребряных фотографических эмульсий до настоящего времени остается метод контролируемой двухструнной кристаллизации (КДК). Существует ряд экспериментально доказанных положений, которые необходимо учитывать при разработке модели, описывающей процесс формирования и роста микрочастиц AgHal в ходе КДК, и которые могут быть сформулированы следующим образом:

- 1) В объеме реакционной смеси существует, по меньшей мере, две зоны с различными свойствами - в одной происходит зародышеобразование и рост, а во второй - только рост МК. Как правило, объем зоны зародышеобразования намного меньше объема зоны роста.
- 2) Зародышеобразование протекает на протяжении всего времени синтеза фотоэмульсии, однако новообразующиеся частицы, попадая в зону роста, служат материалом для роста уже имеющихся МК.

- 3) В обычных условиях количество МК в объеме реакционной смеси изменяется (растет) только на начальной стадии синтеза (порядка 1 минуты). После завершения этого начального периода количество МК в системе есть величина постоянная.
- 4) Большое влияние на морфологию конечных кристаллов оказывают процессы агрегации новообразующихся частиц.

К сожалению существующие на данный момент теории не позволяют дать всестороннее описание процесса массовой кристаллизации, позволяющее учесть весь круг наблюдаемых экспериментально явлений. В частности, практически не рассматривается роль агрегационных процессов при формировании стабильных зародышей и микрокристаллов  $\text{AgHal}$ . Кроме того, хотя считается, что рост МК происходит за счет растворения нестабильных зародышей, практически никогда для интерпретации результатов кристаллизации в ходе КДК (в открытой системе) не привлекаются данные, полученные в экспериментах по Оствальдовскому созреванию в бимодальных (бидисперсных) модельных системах.

По-прежнему принято полагать, что рост микрокристаллов в ходе контролируемой двухструнной кристаллизации после завершения стадии зародышеобразования происходит исключительно по ионному механизму. При этом детали этого механизма (скорость и механизм растворения ультрадисперсных частиц, влияние условий кристаллизации на уровень пересыщения в отдельных точках ректора, влияние реального окружения кристалла на его скорость роста или растворения) остаются вне поля зрения исследователей.

**Глава 2** носит методический характер и описывает технику изготовления экспериментальных образцов и проведения исследований процессов массовой кристаллизации галогенидов серебра.

**Глава 3** посвящена разработке методики определения дисперсионных характеристик микрокристаллов  $\text{AgBr}$  спектрально-турбидиметрическим методом. В общем случае, отслеживание изменения размера коллоидных частиц в ходе рекристаллизации является достаточно сложной проблемой. Наиболее традиционный метод электронной микроскопии отличается высокой трудоемкостью, и к тому же случаю мало пригоден для исследования эмульсионных МК из-за протекания паразитных процессов рекристаллизации и агрегации на стадии подготовки реплик. Методом, который позволяет при минимальном вмешательстве в систему обеспечить определение среднего диаметра растущих частиц и уменьшение концентрации микрокристаллов малоразмерной эмульсии (МЗЭ) является спектральная турбидиметрия. При постоянной

концентрации вещества дисперсной фазы в коллоидной системе ее способность рассеивать свет (мутность) пропорциональна объему частиц дисперсной фазы. Поэтому мутность системы возрастает при укрупнении частиц, происходящем при их коагуляции или изотермической перегонке.

Одним из основных достоинств турбидиметрического метода является возможность проводить определение *in situ*, так как при измерении мутности достаточно просканировать систему световым потоком. Немаловажным преимуществом является также то обстоятельство, что определение мутности может быть проведено с помощью стандартного спектрофотометрического оборудования.

Метод удельной мутности использовался для определения среднего размера МК AgBr и ранее, но измерения обычно проводились только при отдельных длинах волн. Более достоверную информацию о дисперсионных характеристиках микрочастиц могло бы дать исследование спектральной зависимости мутности. Поэтому на первом этапе нами было проведено изучение закономерностей светорассеивания микрокристаллами AgBr и степени согласования между экспериментальными и расчетными данными.

На Рис. 1 представлены типичные спектральные зависимости удельной мутности системы, представляющей собой дисперсию малоразмерных ( $d < 100$  нм) AgBr МК в воде. Несмотря на внешнее различие (определяемое различием дисперсионных характеристик микрокристаллов) обе кривые очень хорошо описываются степенным выражением вида  $[\tau] = A\lambda^x$  с одним и тем же степенным показателем  $x = -4,5$ . Экспериментальные результаты показали, что закономерности рассеивания света AgBr микрокристаллами малоразмерных эмульсий находятся в хорошем соответствии с расчетными данными, полученными с использованием уравнения Рэлея.

Для микрочастиц, размер которых сопоставим с длиной волны ( $d > 100$  нм), при теоретическом расчете удельной мутности необходимо использовать более общую теорию светорассеивания Ми. Однако сложности расчета резко возрастают при переходе к полидисперсным системам, так как в этом случае приходится комбинировать принципиально разные зависимости для каждой фракции частиц и, кроме того, учитывать зависимость относительного показателя преломления от длины волны падающего света. В наших экспериментах как у исходных крупных МК AgBr, так и у конечных частиц после рекристаллизации коэффициент вариации по размеру не превышал 15%. Чтобы избежать сложных расчетов, мы решили воспользоваться методом калибровочных зависимостей. Для этого нами была синтезирована серия эмульсий, со-

держатих микрокристаллы бромиде серебра со средним размером в диапазоне 150–450 нм, причем коэффициент вариации по размеру в каждой эмульсии не превышал 15%.

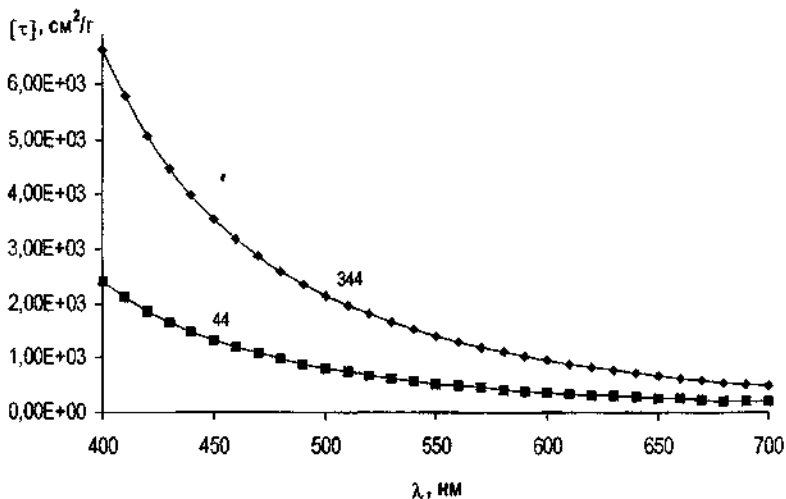


Рис. 1. Примеры экспериментальных зависимости удельной мутности от длины волны падающего света для малоразмерных эмульсий. Подписи кривых соответствуют порядковому номеру эмульсии.

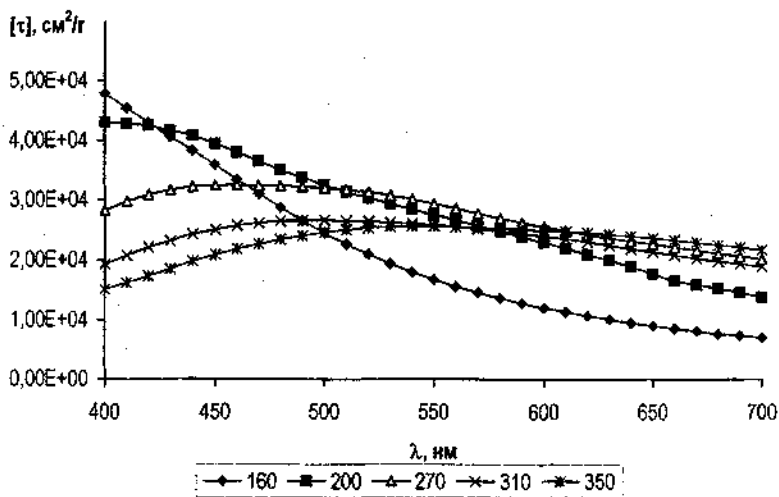


Рис. 2. Экспериментальные зависимости удельной мутности от длины волны падающего света для крупных микрокристаллов AgBr. Цифры в легенде соответствуют среднему эквивалентному диаметру МК в нм.

Затем были исследованы закономерности рассеивания света реальными крупными МК AgBr, в результате чего была получена серия спектральных зависимостей удельной мутности при разных средних размерах МК. Примеры полученных зависимостей представлены на рисунке 2.

На основании полученных данных мы смогли построить кривые и получить аналитические выражения, описывающие изменение удельной мутности при изменении среднего размера МК в интервале 150–450 нм и для произвольной длины волны падающего света в интервале 400–700 нм.

Проведенное нами исследование показало, что турбидиметрических метод может с успехом применяться и для определения дисперсионных характеристик таблитчатых кристаллов AgBr. При этом наиболее удобно использовать его для отслеживания изменений среднего эквивалентного диаметра ПМК в ходе латерального роста.

**Глава 4** посвящена исследованиям процессов рекристаллизации микрокристаллов AgBr в водно-желатиновом геле. Структура геля обеспечивала неподвижность МК друг относительно друга. Ожидалось, что в данных условиях любое изменение дисперсионных характеристик МК будет обусловлено только диффузией растворенного вещества.

На первом этапе были проведены эксперименты по исследованию процессов рекристаллизации крупных микрокристаллов ( $>200$  нм) бромида серебра в желатиновом геле. Для этого были синтезированы эмульсии, содержащие монодисперсные ( $C_v \sim 10\%$ ) МК (преимущественно кубического габитуса), которые были затем подвергнуты рекристаллизации в присутствии избытка бромид-ионов ( $pBr=1,0$ ).

В результате было установлено, что при любой концентрации материала дисперсной фазы (AgBr) в системе (в интервале 2,0–20 г/л) даже длительная рекристаллизация (свыше 20 суток) не приводила к заметному изменению спектра удельной мутности исследуемой системы. Следует особо отметить, что варьирование концентрации AgBr в вышеуказанном диапазоне приводило к довольно существенному изменению межчастичного расстояния в системе.

Это не вполне соответствовало предварительным прогнозам, так как в условиях эксперимента ( $pBr=4,0$ ) исходная кубическая огранка кристаллов является неравновесной. Поэтому ожидалось, что в системе будут иметь место интенсивные процессы массопереноса и изменения размерных параметров МК. Для выявления изменений, происходящих в экспериментальной системе, были проведены электронно-микроскопические исследования. Они показали,

что в ходе рекристаллизации в геле происходят довольно существенные изменения морфологии исходных кристаллов - огранка меняется от кубической к октаэдрической (т.е. равновесной в данных условиях), однако размер кристаллов практически не меняется. Вероятной причиной данного явления является слишком малое различие в растворимости кристаллов, что делает практически невозможным массоперенос между соседствующими частицами. Таким образом, происходит перестройка формы самого кристалла за счет частичного растворения ребер и углов кубического кристалла и формирования равновесных в условиях эксперимента октаэдрических граней.

В свою очередь рекристаллизация малоразмерных кристаллов ( $d < 100$  нм) имеет целый ряд характерных особенностей. Прежде всего, практически всегда такая рекристаллизация приводит к существенному изменению дисперсионных характеристик исходных МК. Вероятно, это обусловлено более высоким уровнем растворимости малоразмерных частиц в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона. Поэтому в ансамбле малых МК процессы массопереноса протекают с более высокой интенсивностью. Второй принципиальной особенностью является то, что морфология итоговых частиц во многом определяется концентрацией исходных микрокристаллов в системе (т.е. межчастичным расстоянием).

Экспериментально было установлено, что существует тесная взаимосвязь скоростью рекристаллизации малоразмерных МК и общим уровнем растворимостью осадка бромида серебра. Кроме того, рекристаллизация протекает быстрее в системе с большей концентрацией частиц, т.е. интенсивность массопереноса возрастает с уменьшением межчастичного расстояния.

Наконец, на завершающем этапе исследований была изучена кинетика процесса рекристаллизации в водно-желатиновом геле бимодальных дисперсий, включающей как крупные, так и малые МК AgBr. На основании данных предварительных экспериментов была предложена следующая модель массообмена в подобной системе (Рис.3). Будем исходить из того, что концентрация малых частиц намного превосходит концентрацию крупных. В этом случае при хаотическом распределении частиц в геле можно ожидать, что непосредственное окружение крупных частиц будет состоять преимущественно из малоразмерных кристаллов. С другой стороны, ближайшими соседями малоразмерного кристалла могут быть как малые, так и крупные частицы. Таким образом, можно выделить, по меньшей мере, три типа малоразмерных частиц в соответствии с типом их непосредственного окружения. Частицы типа М1 и М2 находятся по соседству с крупной частицей (К), но на разном

удалении ( $l_1$  и  $l_2$  от нее. Частицы типа МЗ имеют в качестве ближайших соседей только малоразмерные частицы.

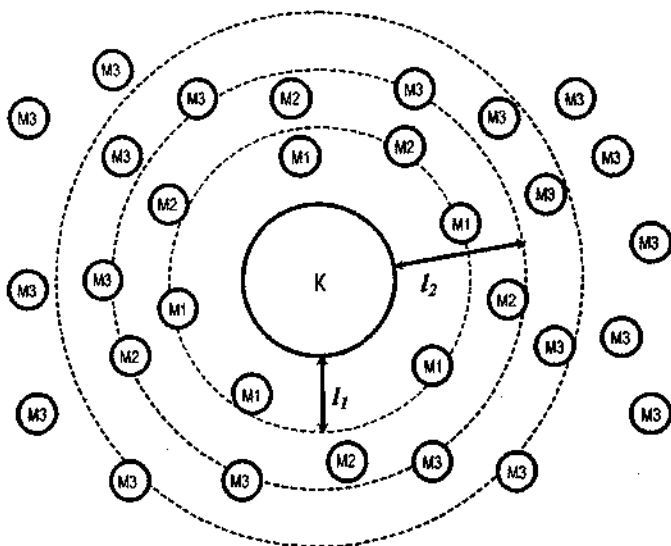


Рис.3. Распределение взаимодействующих МК в ходе рекристаллизации в водно-желатиновом геле.

Поскольку все частицы в геле неподвижны, то массоперенос может иметь место только между соседними кристаллами. Однако массоперенос между соседними кристаллами одинакового размера невозможен из-за равенства растворимости и отсутствия градиента концентрации в пространстве между частицами. Если же соседями являются крупный и малый кристаллы, то диффузионный поток растворенного вещества, в соответствии с законом Фика, будет прямо пропорционален их различию в растворимости (т.е. поверхностной концентрации растворенного вещества -  $C_m$  и  $C_k$  соответственно) и обратно пропорционален расстоянию между ними. Поэтому в случае, когда лимитирующей стадией является диффузия компонентов растворенного вещества, скорость роста крупных кристаллов будет обратно пропорциональна расстоянию между малоразмерными частицами.

Таким образом, в начальный момент времени массоперенос от малых частиц к крупной будет более интенсивным для частиц типа М1 и менее интенсивным для частиц типа М2. Что касается частиц типа М3, то их взаимодействие

с крупным кристаллом невозможно из-за экранирующего действия частиц типа М1 и М2. Массообмен между самими частицами типа М3 невозможен из-за отсутствия различия в растворимости. Из этого следует, что растворение частиц типа М3 может начаться только после полного исчезновения частиц типа М1 и М2, т.е. через какой-то ненулевой промежуток времени после начала рекристаллизации.

В рамках данной модели можно ожидать, что:

- скорость роста частиц в системе будет обратно пропорциональна межчастичному расстоянию;
- величина градиента концентрации, обеспечивающего массоперенос к крупным частицам, будет нестационарной, убывающей по мере протекания процесса рекристаллизации;
- исчезновение малых частиц в системе будет происходить последовательно, в зависимости от их положения относительно растущей крупной частицы, а не одновременно во всем объеме системы;
- судьба отдельной частицы (растворение или рост) будет определяться ее конкретным окружением (расстоянием до ближайших соседей и их размером).

В наших экспериментах была исследована зависимость скорости процесса рекристаллизации от условий в вышеописанной бимодальной системе. В качестве кинетического критерия использовалась скорость увеличения среднего размера частиц во фракции крупных кристаллов. В свою очередь, экспериментальное определение среднего размера крупных МК в системе проводили спектрально-турбидиметрическим методом.

На Рис.4 представлен зависимости спектров удельной мутности бимодальной системы, полученные в условиях одного из экспериментов. Наблюдается существенные изменения как численных значений характеристической мутности, так и спектральной зависимости в целом. Это дает возможность легко отслеживать протекание процесса рекристаллизации. Расчетным путем достаточно просто определить степень конверсии исходных малоразмерных кристаллов. Как следствие, может быть получена зависимость среднего размера крупных кристаллов от времени кристаллизации (т.е. кинетическая кривая). Сопоставление кривых, в свою очередь, позволяет получить информацию о влиянии условий проведения рекристаллизации на скорость процесса. Известно, что положение максимума на спектральной зависимости мутности определяется средним объемом частиц в системе. Поэтому в ряде случаев при сопоставлении скоростей рекристаллизации одинаковых по составу сме-



сей в качестве кинетического критерия можно использовать степень смещения этого самого максимума относительно исходного положения.

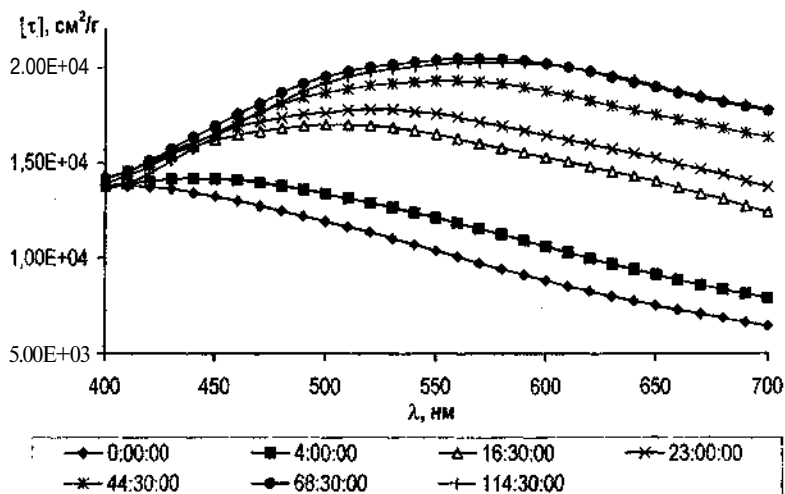


Рис.4. Изменение спектральной зависимости удельной мутности в ходе рекристаллизации. Условия проведения эксперимента. Цифры в легенде соответствуют продолжительности созревания (в часах). Условия проведения рекристаллизации: исходный габитус крупных МК — октаэдрический,  $pBr=1,0$ ,  $[Gel]=4\%$ ,  $[AgBr]=3,0$  г/л,  $d_{кр}=250$  нм,  $d_{м}=80$  нм,  $[AgBr]_{кр}: [AgBr]_{м}=1:2$ .

После подтверждения работоспособности выбранной методики изучения кинетики роста крупных кристаллов нами была проведена серия экспериментов по выявлению влияния условий на протекание процесса рекристаллизации в гелевой среде. На основании предложенной выше модели можно было ожидать, что скорость процесса рекристаллизации зависит от концентрации микрорекристаллов в системе (межчастичного расстояния). Для проверки этого предположения были проведены эксперименты по сравнению кинетики роста крупных кристаллов в одинаковых по составу смесях, отличающихся только массовой концентрацией бромида серебра. Полученные зависимости представлены на рис.5а,б. Можно видеть, что при любом составе системы имеются ряд общих закономерностей протекания процесса. На начальном этапе скорость рекристаллизации очень сильно зависит от концентрации бромида серебра, т.е. от концентрации частиц в системе. После завершения этого первичного этапа скорость роста становится величиной практически постоян-

ной, и независимой от межчастичного расстояния. На эти особенности не влияет габитус исходных крупных кристаллов, а также изменение общей растворимости бромида серебра при изменении концентрации избыточных бромид-ионов.

Различие в начальной скорости рекристаллизации объясняется очень сильной зависимостью градиента концентрации в пространстве между крупным микрокристаллами и ближайшим к нему слоем малоразмерных кристаллов от межчастичного расстояния. Однако расчет показывает, что влияние межчастичного расстояния значимо только для малоразмерных кристаллов двух ближайших к центру роста слоев.

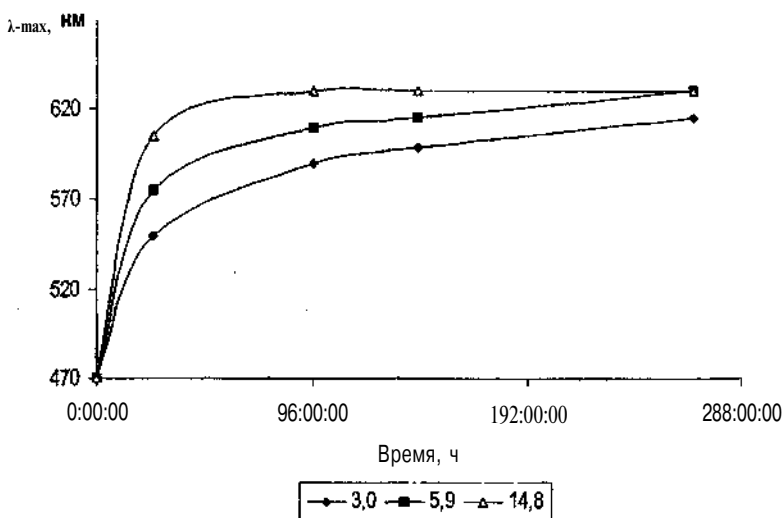


Рис.5а. Зависимость положения максимума на спектральной кривой светорассеивания от продолжительности рекристаллизации в бимодальной системе. Условия проведения эксперимента: габитус крупных кристаллов - кубический,  $pBr=1,0$ ,  $[Gel]=4\%$ ,  $d_{кр}=350$  нм,  $d_{м}=80$  нм,  $[AgBr]_{кр}:[AgBr]_{м}=1:2$ . Цифры в легенде соответствуют концентрации бромида серебра в системе (г/л).

Для более удаленных кристаллов это различие практически не меняется. Поэтому скорость роста крупных кристаллов после растворения двух ближайших слоев малоразмерных кристаллов должна быть величиной, не зависящей от межчастичного расстояния, что и наблюдается на практике. В целом при

условии отсутствия рекристаллизации самой малоразмерной эмульсии укрупнение центра роста должно протекать с замедлением либо до исчерпания микрокристаллов малоразмерной эмульсии, либо до полной остановки процесса рекристаллизации вследствие снижения градиента ниже критического значения (для сильно удаленных малоразмерных кристаллов).

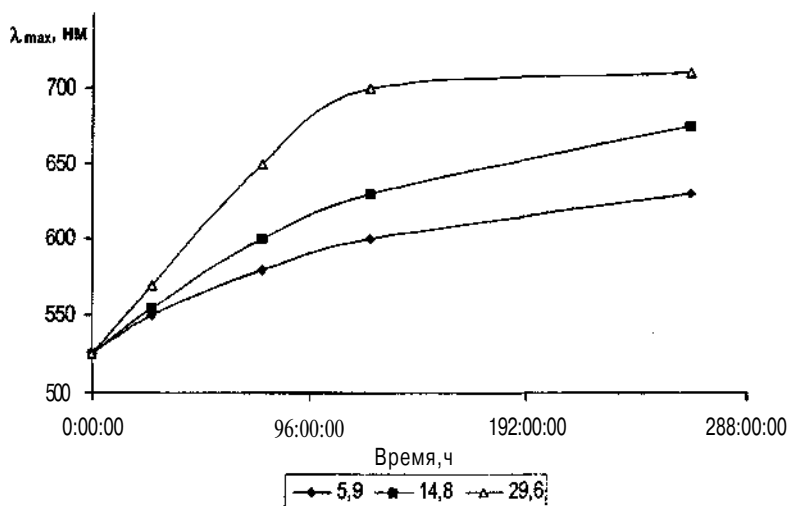


Рис.5б. То же, что на Рис.5а. Условия проведения эксперимента: габитус крупных кристаллов - кубический,  $pBr=3,0$ ,  $[Gel]=4\%$ ,  $d_{кр}=350$  нм,  $d_{м}=80$  нм,  $[AgBr]_{кр}:[AgBr]_{м}=1:2$ . Цифры в легенде соответствуют концентрации бромида серебра в системе (г/л).

Одним из важнейших факторов, обуславливающих скорость массопереноса, является собственно различие в размере микрокристаллов, которое определяет их различие в растворимости. На Рис.6 представлены результаты по рекристаллизации смеси крупных микрокристаллов разного размера с одними и теми же малоразмерными кристаллами. Как и следовало ожидать, скорость роста крупных кристаллов пропорциональна различию в размере (и растворимости) крупных и малых частиц. Данный вывод подтверждается также результатами эксперимента по рекристаллизации смеси одних и тех же крупных кристаллов с разными по размеру малыми кристаллами (рис.7). В данном случае увеличение размера малых кристаллов приводит к замедлению процесса рекристаллизации.

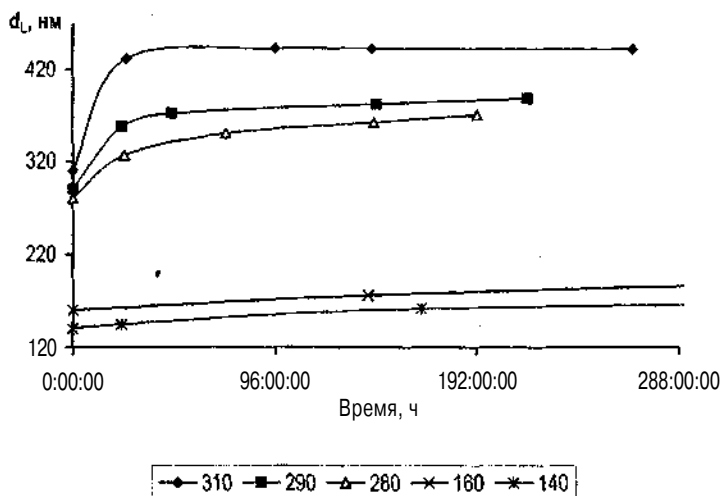


Рис.6. Зависимость среднего размера крупных частиц в бимодальной системе в зависимости от времени рекристаллизации. Условия проведения эксперимента:  $pBr=1,0$ ,  $[Gel]=4\%$ ,  $[AgBr]=3,0$  г/л,  $d_M=60$  нм,  $[AgBr]_{кр}:[AgBr]_M=1:2$ . Цифры в легенде соответствуют исходному среднему эквивалентному диаметру крупных частиц (нм).

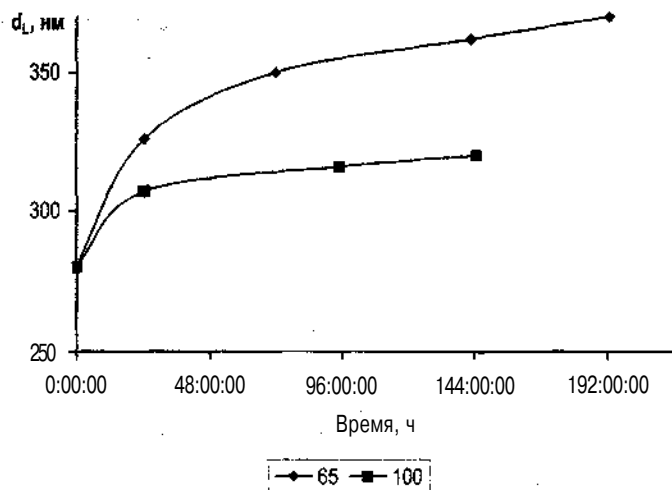


Рис.7. Зависимость среднего размера крупных частиц в бимодальной системе от времени рекристаллизации. Условия проведения эксперимента:  $pBr=1,0$ ,  $[Gel]=4\%$ ,  $[AgBr]=3,0$  г/л,  $d_{кр}=280$  нм,  $[AgBr]_{кр}:[AgBr]_M=1:2$ . Цифры в легенде соответствуют исходному среднему диаметру малых МК.

Следует отметить, что в случае рекристаллизации в геле не обнаружено существенного влияния огранки крупных кристаллов на скорость процесса. В то же время при созревании в растворе скорость роста кристаллов различной огранки зависит от концентрации избыточных бромид ионов. Так, при низких значениях  $pBr$ , скорость роста кубических кристаллов значительно выше, чем у октаэдрических. Отсутствие подобной зависимости в нашем случае скорее всего свидетельствует о том, что скоростьюопределяющей стадией в ходе рекристаллизации во всех случаях является диффузия компонентов через раствор.

Специальное исследование было посвящено изучению закономерностей формирования таблитчатых кристаллов  $AgBr$  в ходе рекристаллизации в водно-желатиновом геле малоразмерных МК. Как известно, в ходе изготовления МЗЭ, помимо обычных изометрических МК, образуются также так называемые двойниковые кристаллы, содержащие двумерные дефекты кристаллической решетки. Эти кристаллы способны к быстрому и эффективному анизотропному росту в ходе физического (Оствальдовского) созревания, который обеспечивается выходом дефекта кристаллической структуры на поверхность, а также наличием неравновесных граней на боковых сторонах растущего кристалла. Относительное количество и тип образующихся двойниковых кристаллов или зародышей ПМК определяется условиями кристаллизации мелкозернистой эмульсии. Варьируя эти самые условия, можно добиться того, что практически 100% образующихся двойниковых кристаллов будут являться зародышами таблитчатых кристаллов. В результате после завершения рекристаллизации подобной эмульсии в ней будут присутствовать только таблитчатые микрокристаллы.

В наших экспериментах по рекристаллизации в водно-желатиновом геле были использованы малоразмерные эмульсии, которые при обычном ФС в растворе образуют таблитчатые кристаллы со средним эквивалентным диаметром 8-10 мкм. Это соответствует соотношению между зародышами ПМК и обычными микрокристаллами порядка 1:75000. Следует также отметить, что кристаллографическая однородность получаемых при физическом созревании таблитчатых кристаллов была близка к 100%, т.е. в итоговой системе практически отсутствовали изометрические (нетаблитчатые) кристаллы.

Данные малоразмерные эмульсии были подвергнуты рекристаллизации в водно-желатиновом геле при величине  $pBr=1$ . В ходе экспериментов варьировали концентрацию исходных микрокристаллов в системе. Рекристаллизацию вели до формирования морфологически устойчивой системы, для кото-

рой дальнейшее увеличение времени рекристаллизации уже не приводило к существенному изменению дисперсионных характеристик кристаллов. В этой связи следует отметить, что при комнатной температуре и концентрации микрокристаллов порядка  $5 \cdot 10^{17} \text{ л}^{-1}$  рекристаллизация заканчивалась уже через трое суток (в системе полностью отсутствовали микрокристаллы исходной малоразмерной эмульсии). В то же время, при концентрации микрокристаллов порядка  $10^{16} \text{ л}^{-1}$  даже через две недели в системе можно было обнаружить малоразмерные МК исходной МЗЭ. Однако это вовсе не указывает на то, что результаты рекристаллизации в любом случае были бы идентичными, если было бы достаточным время рекристаллизации. На самом деле существенно различалась морфология получаемых микрокристаллов.

На Рис. 8 представлена зависимость среднего эквивалентного диаметра получаемых таблитчатых кристаллов от концентрации исходных МК в геле. Можно видеть, что формирование ПМК протекает вполне эффективно при концентрации исходных частиц в системе свыше  $1,2 \cdot 10^{17} \text{ л}^{-1}$ , когда среднее расстояние между ними не превышает 150 нм. Однако при снижении концентрации частиц ниже этого уровня эффективность формирования таблитчатых кристаллов резко снижается, а при концентрации микрокристаллов  $3 \cdot 10^{16} \text{ л}^{-1}$  (расстояние между исходными МК порядка 300 нм) итоговые ПМК по размеру уже почти не отличаются от итоговых изометрических микрокристаллов.

По нашему мнению, решающая роль межчастичного расстояния при рекристаллизации в гелевой среде обусловлена процессами конкуренции между центрами роста разной природы. При низком межчастичном расстоянии возможен неограниченный рост наиболее быстрорастущих частиц (т.е. зародышей ПМК). Напротив, при низкой концентрации микрокристаллов с ними успешно конкурируют медленно растущие частицы (обычные малоразмерные кристаллы с размером выше среднего). Поэтому морфология кристаллов, получаемых в результате рекристаллизации МЗЭ в геле при высокой и при низкой концентрациях частиц, может существенно различаться.

Глава 5 посвящена исследованиям процессов формирования зародышей ПМК в ходе массовой кристаллизации AgBr. Как известно, большое влияние на морфологию формирующихся в результате массовой кристаллизации частиц оказывают процессы агрегации новообразующихся зародышей. К сожалению, непосредственное изучение агрегации в системе, в которой происходит зародышеобразование, чрезвычайно затруднительно. С одной стороны, при существовании бимодального распределения (агрегаты и обычные зародыши) становится весьма затруднительной интерпретация данных, полу-

ченных турбидиметрическим методом. С другой стороны, исследование дисперсионных характеристик при помощи электронной микроскопии требует особо тщательной подготовки препаратов из-за низкой коллоидной стабильности анализируемой системы.

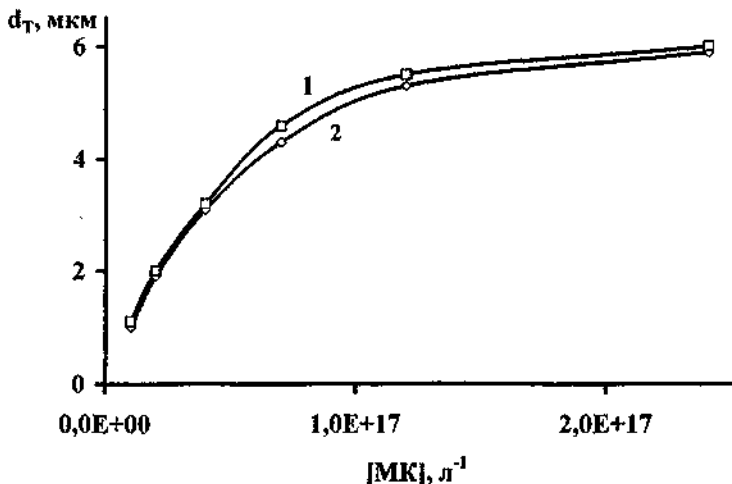


Рис.8. Зависимости среднего эквивалентного диаметра таблитчатых кристаллов от концентрации микрокристаллов в геле. Характеристики исходных эмульсий: 1 - 76,000 МК на зародыш, размер МК - 52 нм; 2 - 73,000 МК на зародыш, размер МК - 50 нм.

Однако возможны и другие подходы к изучению процессов агрегации. Например, при изготовлении малоразмерных эмульсий способом контролируемой двухструйной кристаллизации помимо обычных изометрических МК образуются также агрегатные по природе частицы AgHal. Эти агрегаты могут в последствии выступать в качестве зародышей таблитчатых кристаллов. Если подвергнуть малоразмерную эмульсию физическому созреванию при повышенной температуре и низком значении  $pBg$  ( $-1,0$ ), то в системе будет происходить рост таблитчатых кристаллов, сопровождаемый одновременным растворением обычных (неагрегатных) МК. Размер получаемых таблитчатых кристаллов будет отражать соотношение между обычными и подвергнутыми агрегации частицами в исходной МЗЭ (чем больше доля агрегированных кристаллов, тем меньше диаметр ПМК). Поэтому, исследовав дисперсионные характеристики таблитчатых кристаллов, получаемых при физическом созре-

вании МЗЭ, синтезированных в различных условиях, можно установить взаимосвязь между условиями кристаллизации малоразмерных эмульсий и долей агрегатных МК в ней.

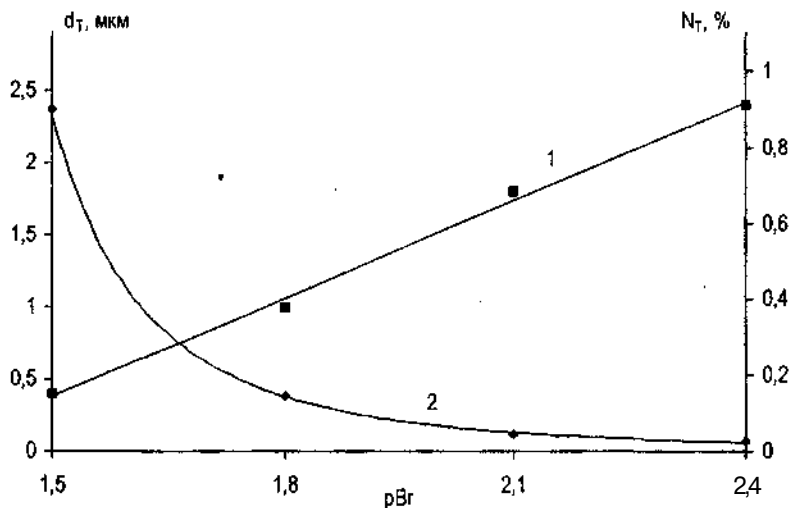


Рис.9. Зависимость среднего диаметра таблитчатых кристаллов (1) и доли зародышей ПМК среди МК МЗЭ (2) от величины  $pBgr$  синтеза малоразмерной эмульсии.

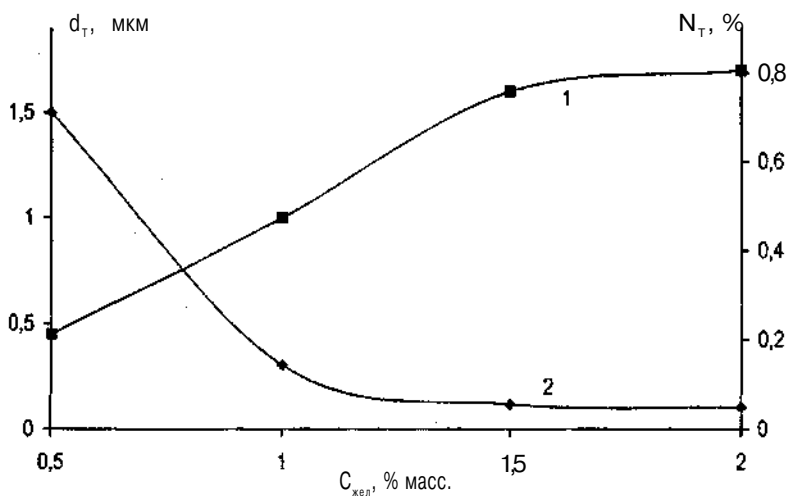


Рис.10. Зависимость среднего диаметра таблитчатых кристаллов (1) и доли зародышей ПМК среди МК МЗЭ (2) от концентрации желатины при синтезе малоразмерной эмульсии.



С учетом вышеизложенного нами было проведено исследование влияния условий кристаллизации AgBr малоразмерных эмульсий на количество образующихся зародышей таблитчатых кристаллов. В частности, была выявлена тесная взаимосвязь между величиной  $pBr$  в реакционной смеси на стадии синтеза МЗЭ и дисперсионными характеристиками получаемых при физическом созревании таблитчатых кристаллов (Рис.9). Экспериментальная зависимость имеет практически линейный характер, что указывает, на то обстоятельство, что доля образующихся зародышей таблитчатых кристаллов очень быстро растет при снижении значения  $pBr$  ниже значения 2,0.

Концентрация желатины является один из важнейших факторов, регулирующих протекание процессов коалесценции и формирования таблитчатых кристаллов. В целом ряде публикаций было показано, что при проведении синтеза МЗЭ способом КДК для каждой конкретной концентрации желатины имеется критическая скорость введения реагентов, превышение которой приводит к резкому увеличению количества образующихся в результате коалесценции агрегатов. Из этого следует, что для конкретных условий синтеза МЗЭ (температура, величина  $pBr$ , скорость введения реагентов) должна существовать критическая концентрация желатины. Снижение концентрации ниже критической величины приведет к увеличению вероятности протекания процессов коалесценции и к возрастанию доли зародышей ПМК в МЗЭ, что согласуется с полученными нами результатами (Рис. 10). Однако если концентрация желатины становится выше критической (в данном случае — 1,5 мас.%), количество образующихся зародышей ПМК перестает от нее зависеть и определяется условиями кристаллизации, влияющими на степень пересыщения реакционной смеси.

На основании полученных экспериментальных результатов было сделано предположение о том, что существенное влияние на агрегацию новообразующихся частиц может оказать наличие/отсутствие в системе готовых кристаллов. Для проверки данной гипотезы была проведена серия экспериментов по кристаллизации AgBr МЗЭ в реакционной смеси, в которую предварительно вводились МК малоразмерной бромидосеребряной эмульсии в различной концентрации (Рис. 11). Результаты данной серии экспериментов убедительно доказывают, что наличие в системе малоразмерных МК в достаточной концентрации эффективно подавляет процессы агрегации, приводящие к формированию зародышей ПМК.

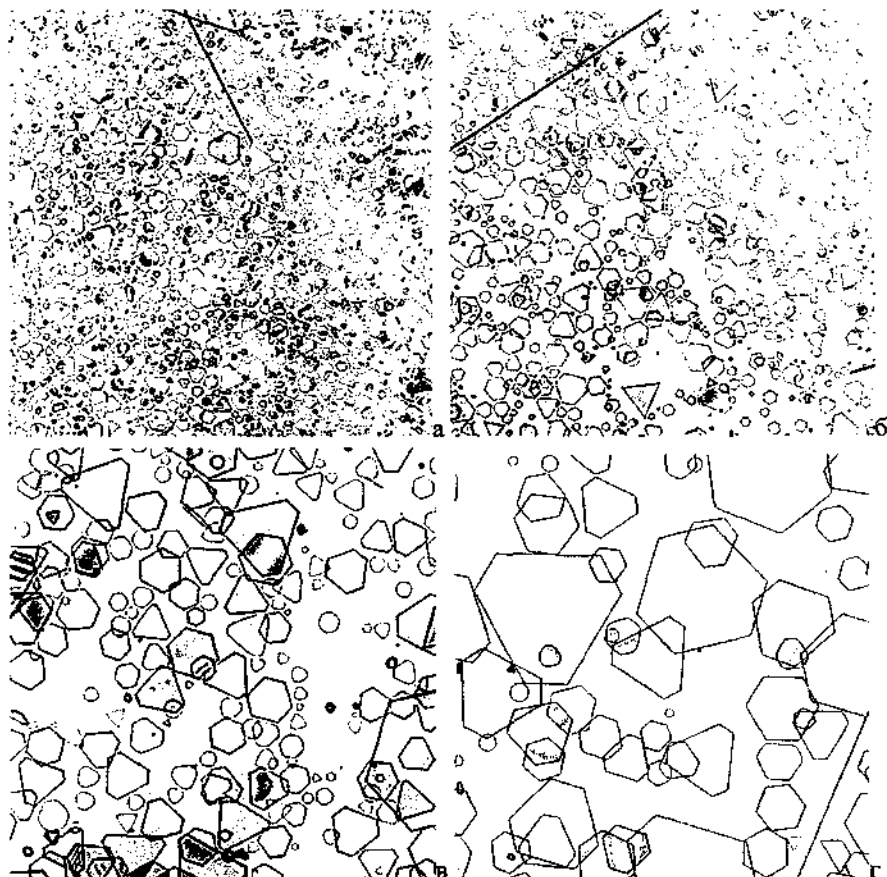


Рис.11. Микрофотографии (x400) таблитчатых кристаллов AgBr, полученных в результате ФС МЗЭ, синтезированной в присутствии малоразмерных МК. Концентрация микрокристаллов в исходной системе: а -  $0 \text{ м}^{-3}$ ; б -  $3 \times 10^{13} \text{ м}^{-3}$ ; в -  $3 \times 10^{14} \text{ м}^{-3}$ .

На фотографии г представлены ПМК, получаемые при физическом созревании непосредственно вводимой в систему МЗЭ.

Полученные данные позволили сделать заключение о том, что необходимым условием протекания агрегации при массовой кристаллизации является существование в системе ультрадисперсных частиц в достаточно высокой концентрации и отсутствие в ней относительно крупных (50-70 нм) микрокристаллов. Данные условия могут быть соблюдены, если проводить кристаллизацию с использованием чрезвычайно разбавленных растворов реагентов.

Экспериментальная проверка позволила выявить эффект закономерного увеличения степени агрегации (роста доли зародышей ПМК) при снижении концентрации вводимых реагентов ниже 0,5 М (Рис.12). Наблюдаемое увеличение доли зародышей таблитчатых кристаллов при использовании концентрированных растворов (свыше 1 М) вероятно обусловлено теми же причинами, что и усиление агрегации при увеличении скорости введения реагентов.

Совокупность полученных нами экспериментальных данных позволила разработать новую модель процесса зародышеобразования при синтезе фотографических эмульсий методом контролируемой двухструйной кристаллизации галогенидов серебра. Она сводится к следующему:

В реакторе должно существовать, по меньшей мере, три зоны с различными свойствами (Рис.13). Для обычных условий кристаллизации (например, МЗЭ) большую часть объема реактора занимает зона, в которой имеется избыточная концентрация ионов Br. Именно в этой зоне обычно располагаются электродные системы для контроля величины  $pBr$  ( $pAg$ ), и именно в ней поддерживается на постоянном уровне концентрация избыточных ионов Br- в ходе синтеза фотоэмульсий.

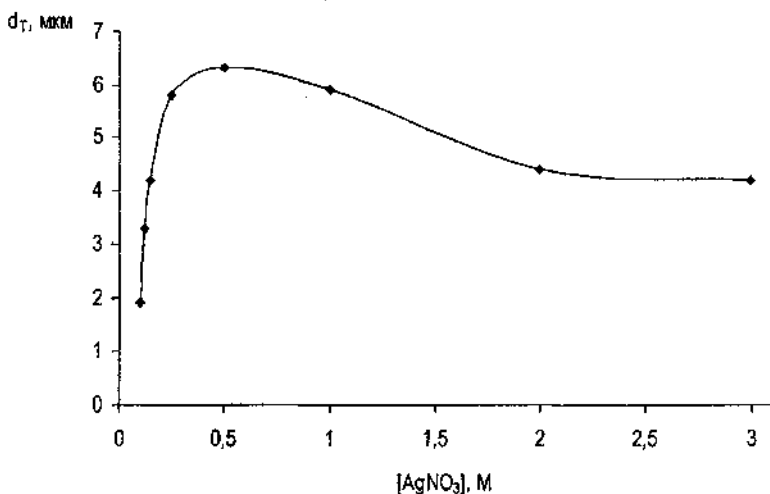


Рис.12. Зависимость среднего эквивалентного диаметра таблитчатых кристаллов от концентрации раствора  $AgNO_3$ , вводимого на стадии синтеза МЗЭ.

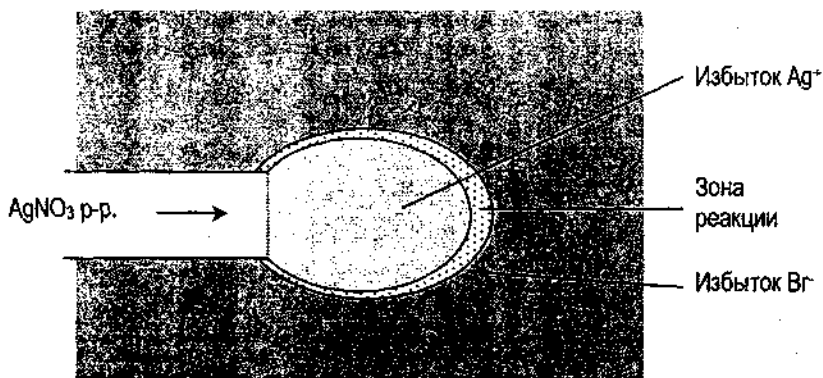


Рис.13. Схема распределения зон с различающимися свойствами при введении раствора  $\text{AgNO}_3$  в реакцию (раствор, содержащий  $\text{Br}^-$ ).

Поскольку вновь поступающий раствор  $\text{AgNO}_3$  не может быть мгновенно нейтрализован, то в окрестностях точки введения нитрата серебра в реакционную смесь располагается вторая зона ненулевого размера. И, наконец, на границе этих двух зон располагается третья, в которой, собственно, и протекает химическая реакция между ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  (зона реакции или зона фазообразования).

Рассмотрим причины, обуславливающие формирование зародышей таблитчатых кристаллов в ходе эмульсификации. Новообразующиеся частицы  $\text{AgHal}$  участвуют в Броуновском (тепловом) движении, а также в движении жидкой среды в реакторе в целом (турбулентная диффузия). Последнее определяет скорость размывания зоны реакции и скорость увеличения расстояния между отдельными частицами в пространстве.

Агрегация, следствием которой является образование зародышей таблитчатых и двойниковых кристаллов, происходит между новообразующимися частицами в зоне реакции. Частота столкновений, скорее всего, достаточно велика, однако не каждый контакт частиц между собой приводит к появлению агрегата. Поэтому необходимым условием протекания агрегации с заметной скоростью является сохранение в течении достаточно длительного времени высокой объемной концентрации ультрадисперсных взаимодействующих частиц.

Таким образом, к факторам, способствующим протеканию агрегации следует отнести все условия кристаллизации, способствующие увеличению локального пересыщения (это приводит к росту концентрации новообразующихся

частиц и снижению их размера), снижение концентрации защитного коллоида (желатины) и снижению скорости турбулентной диффузии в растворе (это обеспечивает сохранение высокой локальной концентрации частиц в течение более длительного промежутка времени).

В рамках данной модели можно, на качественном уровне, дать интерпретацию экспериментальных данных о влиянии условий кристаллизации на образование агрегатов - зародышей двойниковых и таблитчатых кристаллов:

Изменение  $pV\gamma$  в реакционном растворе. Увеличение концентрации бромид-ионов в реакторе должно приводить к ускорению процесса нейтрализации поступающих в реактор ионов серебра. Следствием этого должно быть сокращение поверхности зоны реакции. Можно также предположить, что область фазообразования при снижении  $pV\gamma$  будет приближаться к поверхности раздела растворов. Поскольку количество новообразующихся частиц будет оставаться примерно постоянным, то частичная концентрация в зоне реакции возрастет, что и будет способствовать более эффективному протеканию процессов агрегации (образованию зародышей плоских кристаллов).

Изменение концентрации вводимых реагентов. Увеличение концентрации  $AgNO_3$  в диапазоне свыше 0,5 М при сохранении неизменными размерами зоны реакции будет приводить к росту частичной концентрации и увеличению доли образующихся агрегатов. Причина увеличения количества зародышей ПМК при использовании низких концентраций реагентов заключается в том, что агрегация между ультрадисперсными частицами становится возможной не только в зоне фазообразования, но и во всем объеме реактора. Поскольку рост частиц в этих условиях протекает медленно, то в системе накапливаются МК с размером порядка 20-30 нм. Эти частицы могут эффективно агрегировать между собой, так как обладают высокой подвижностью в силу малого размера и их концентрация достаточно высока. Кроме того, силы электростатического отталкивания между столь малыми достаточно слабы; макромолекулы желатины не могут служить эффективным препятствием для их агрегации, так как в адсорбированном состоянии образуют петлевые структуры с диаметром петель порядка 40-50 нм.

Аналогично снижению концентрации реагентов действует и увеличение начального объема реакционной смеси. В последнем случае ультрадисперсные частицы, в процессе своей циркуляции в объеме реактора, реже попадают в зону реакции, т.е. получают меньше возможностей для роста. Следовательно, в данных условиях вновь происходит увеличение числа частиц в системе, способных при агрегации образовать зародыш таблитчатого кристалла. Этим

обстоятельством, во многом, обусловлены проблемы масштабирования, т.е. переноса методики эмульсификации с установки малого объема на крупномасштабное производство. В качестве одного из вариантов решения вышеуказанной проблемы было предложено использовать вместо больших реакторов каскады реакторов малого объема. Другим решением является использование проточных реакторов, в которых фазообразование проводится в одних и тех же условиях.

Изменение скорости введения реагентов. В данном случае усиление агрегации может иметь место только при сохранении неизменным геометрического размера зоны фазообразования. Тогда увеличение скорости введения реагентов будет играть ту же роль, что и увеличение концентрации вводимых реагентов.

Изменение температуры. Варьирование температуры является одним из основных приемов управления дисперсионными характеристиками образующихся. Увеличение температуры приводит к росту среднего размера новообразующихся частиц. При неизменной молярной скорости введения реагентов это эквивалентно снижению частичной концентрации в области фазообразования, что, в свою очередь, снижает и эффективность агрегации. Кроме того, рост размера частиц снижает их подвижность, увеличивает силы электростатического отталкивания и делает более эффективной защиту от агрегации со стороны адсорбированных макромолекул желатины. Поэтому повышение температуры обычно приводит к снижению доли таблитчатых кристаллов среди образующихся МК.

На основании вышеизложенного, можно утверждать, что хотя предложенная в нашей работе модель носит качественный характер, она, тем не менее, позволяет объяснить практически весь круг явлений, связанных с формированием таблитчатых кристаллов в ходе массовой кристаллизации.

Выявленные закономерности были использованы нами при разработке методики синтеза фотографической эмульсии с AgHal ПМК (Глава 6). Для галогенидосеребряной фотографии всегда была актуальной проблема улучшения качества регистрируемого изображения. Было показано, что разрешающая способность фотопленки существенно увеличивается в случае использования в слое монодисперсных гексагональных таблитчатых микрокристаллов. С другой стороны, использование гетерофазных микрокристаллов сложного галогенидного состава позволяет оптимизировать взаимодействие микрокристаллов со светом и сделать в большей степени управляемым процесс проявления.

В последние годы в фотографической науке значительные успехи были достигнуты в понимании движущих сил формирования таблитчатых микрокристаллов той или иной формы. Однако для производства фотоэмульсии важно сформулировать рекомендации по реализации процесса массовой кристаллизации, позволяющего получить микрокристаллы с нужными свойствами. Существующие решения не всегда носят универсальный характер. Например, использование модификаторов роста для получения гексагональных кристаллов приводит к существенному замедлению процесса эмульсификации. Нами была предпринята попытка разработать методику синтеза, позволяющую создавать фотоэмульсии с монодисперсными гексагональными таблитчатыми микрокристаллами сложной структуры. В качестве объекта исследования были выбраны  $\text{AgBr}$  ПМК с латеральными оболочками  $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ . Для формирования итоговых гексагональных таблитчатых кристаллов необходимо было либо получить гексагональные ядровые  $\text{AgBr}$  микрокристаллы и нарастить на них монотолщинную оболочку, либо добиться превращения ядровых микрокристаллов произвольной формы в гексагональные на стадии наращивания латеральной оболочки.

Проведенные эксперименты показали, что практически невозможно добиться получения монодисперсных гетерофазных таблитчатых микрокристаллов при использовании полидисперсной  $\text{AgBr}$  ядровой эмульсии. Поэтому основное внимание при изготовлении таблитчатых кристаллов необходимо сосредоточить на оптимизации процесса получения первичных зародышей таблитчатых кристаллов. При использовании достаточно однородных по размеру и форме ядровых кристаллов гексагональные таблитчатые кристаллы состава  $\text{AgBr}/\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$  могут быть получены без осложнений путем наращивания латеральной оболочки при  $p\text{Br}=1,0$ .

Для получения зародышевых ПМК были использованы результаты исследований агрегации новообразующихся частиц в ходе КДК (Глава 5). Использование всей совокупности данных, полученных в нашем исследовании, позволило разработать методику синтеза фотографических эмульсий, содержащих монодисперсные гексагональные и гетерофазные таблитчатые кристаллы (Рис.14).



Рис.14. Электронные микрофотографии таблитчатых гетерофазных кристаллов, полученных в соответствии с разработанной методикой.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования рассеяния света водными мономодальными дисперсиями, содержащими изометрические микрочастицы бромида серебра (малоразмерные - с эквивалентным диаметром менее 100 нм и крупноразмерные - с эквивалентным диаметром в интервале 150-450 нм). Установлено, что в спектральном диапазоне длин волн 400-700 нм характеристическая мутность дисперсий с малоразмерными частицами может быть с высокой степенью достоверности описана выражением вида:

$$[\tau] = A\lambda^{-x}$$

где  $[\tau]$  - характеристическая мутность ( $\text{см}^2/\text{г}$ );

$\lambda$  - длина волны падающего света (нм);

$x$  - степенной показатель равный -4,5;

$A$  - константа.

Для крупноразмерных микрочастиц AgBr составлен набор полиномиальных функций, определяющих изменение спектральной зависимости удельной мутности с ростом эквивалентного диаметра микрокристаллов. На основании проведенных систематических исследований разработана методика спектрально-турбидиметрического определения среднего эквивалентного диаметра эмульсионных микрокристаллов AgBr.

2. На основании данных спектрально-турбидиметрического и электронно-микроскопического анализа установлено, что рекристаллизация в присут-



ствии избытка бромид-ионов ( $pBr \sim 1$ ) в водно-желатиновом геле крупно-размерных мономодальных дисперсий  $AgBr$ , включающих частицы кубической формы, приводит к изменению огранки микрокристаллов, однако не сопровождается изменением размера частиц; при рекристаллизации мономодальных малоразмерных дисперсий  $AgBr$  в водно-желатиновом геле имеет место существенное изменение морфологии и среднего размера частиц, причем скорость процесса рекристаллизации прямо пропорциональна растворимости материала дисперсной фазы и обратно пропорциональна межчастичному расстоянию в исходной системе; при рекристаллизации бимодальной дисперсии  $AgBr$  в водно-желатиновом геле имеет место рост крупных микрокристаллов и растворение малых, причем скорость процесса рекристаллизации прямо пропорциональна растворимости материала дисперсной фазы, различию в размере крупных и малых микрокристаллов, и обратно пропорциональна межчастичному расстоянию в исходной системе.

3. Предложена феноменологическая модель процесса рекристаллизации бимодальных дисперсий бромида серебра в водно-желатиновом геле. Показано, что данная модель коррелирует с полученными экспериментальными данными по исследованию кинетики процесса рекристаллизации.
4. Экспериментально установлено, что эффективное формирование ПМК в ходе рекристаллизации в водно-желатиновом геле малоразмерной дисперсии  $AgBr$  происходит при концентрации исходных частиц свыше  $3,0 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ . При более низких концентрациях в результате рекристаллизации образуется смесь изометрических и плоских МК с размером порядка 1 мкм.
5. Разработана методика определения доли зародышей ПМК, образующихся в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации путем сопоставления дисперсионных характеристик синтезируемых МК и плоских микрокристаллов, получаемых в результате физического созревания исходной эмульсии. Экспериментально установлено, что доля зародышей ПМК в реакционной смеси возрастает при повышении концентрации избыточных бромид-ионов в интервале значений  $pBr = 1,5-2,4$ , снижается при увеличении температуры, и снижается при увеличении концентрации желатины в интервале 0,5-1,5 масс. %, причем дальнейшее повышение концентрации желатины в не оказывает существенного влияния на долю образующихся зародышей ПМК. Показано, что наличие в реакционной смеси малоразмерных микрокристаллов подавляет образование зародышей ПМК в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации, причем эффективность

формирования зародышей обратно пропорционально концентрации МК в исходной реакционной смеси.

На основании полученных экспериментальных данных был сделан вывод о том, что формирование зародышей ПМК обусловлено процессами коалесценции новообразующихся в ходе синтеза частиц.

6. Исследовано влияние концентрации вводимых растворов реагентов (водных растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KBr}$ ) на долю зародышей ПМК, образующихся в ходе контролируемой двухструнной кристаллизации. Обнаружен эффект резкого возрастания доли таких зародышей при снижении концентрации реагентов в интервале 0,5-0,05 моль/л. Данный эффект обусловлен повышенной способностью ультрадисперсных частиц  $\text{AgBr}$  к коалесценции, приводящей к формированию зародышей ПМК.
7. Исследован процесс массовой сокристаллизации систем  $\text{AgBr}/\text{AgBr}_{1-x}\text{AgI}_x$  в интервале концентраций  $\text{AgI}$  0-4 % мольн. с целью формирования монодисперсных гексагональных гетерофазных ПМК состава  $\text{AgBr}/\text{AgBr}_{0,96}\text{AgI}_{0,04}$ , обладающих повышенной фотографической чувствительностью. На основании выявленных закономерностей разработана методика изготовления фотографической эмульсии, содержащий такие ПМК.

### **Основные научные результаты по теме диссертации опубликованы в следующих работах**

1. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Синтез и свойства Т-кристаллов галогенидов серебра с латеральными оболочками. // *Fotografia Academica*'89, ЧССР, Пардубице, 1989.-С. 112.
2. Бреслав Ю.А., Кагакин Е.И., Ларичев Т.А. Фотопроект в гетероконтактных фотографических системах. // 6-я Всесоюзная конференция молодых ученых и специалистов по физической химии "Физхимия -90". 1990. - Тезисы докладов, Т.3. - С.69-70.
3. Бреслав Ю.А., Кагакин Е.И., Ларичев Т.А. Образование скрытого изображения в МК  $\text{AgNaI}$  гетероконтактного типа. // Всесоюзный симпозиум "Фотохимические и фотофизические процессы в галогенидах серебра", 1991. - Тезисы докладов. - С.43.
4. Кагакин Е.И., Бреслав Ю.А., Мохов А.И., Ларичев Т.А. Плоские микрокристаллы галогенидов серебра с латеральными оболочками. I. Синтез Т- $\text{Ln}$ -кристаллов. // *Журнал научной и прикладной фотографии*. - 1991. - Т.36, №5.-С.353-359.

5. Бреслав Ю.А., Кагакин Е.И., Ларичев Т.А. Плоские кристаллы галогенидов серебра с латеральными оболочками. Организация фотопроцесса в гетероконтактных фотографических элементах. // Журнал научной и прикладной фотографии. - 1992. - Т.37, №2. - С. 124-128.
6. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Закономерности формирования галогенидосеребряных Т-кристаллов при физическом созревании мелкозернистых эмульсий. // Журнал научной и прикладной фотографии. - 1995. - Т.40, №2. - С.27-30.
7. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. О механизме образования и роста галогенидосеребряных Т-кристаллов. // VI международная конференция "Радиационные гетерогенные процессы", Кемерово, 1995. - Тезисы докладов, 4.2. - С.31.
8. Larichev T., Kagakin E. On Mechanism of Nucleation and Growth of the AgHal T-crystals. // Proceeding of IS&T's 48th Annual Conference. - Washington DC, USA, 1995. - P.281-282.
9. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Влияние условий синтеза мелкозернистых AgBr-эмульсий на дисперсионные характеристики получаемых при их физическом созревании Т-кристаллов. // Журнал научной и прикладной фотографии. - 1996. - Т.41, №1. - С.3-8.
10. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Формирование бромидосеребряных Т-кристаллов при физическом созревании мелкозернистых эмульсий в присутствии тиоцианата калия. // Журнал научной и прикладной фотографии. - 1996. - Т.41, №4. - С. 1-4.
11. Kagakin E.I., Ananyina M.A., Larichev T.A., Titov F.V. On Mechanism of Silver Halides Photographic Emulsions Development. // Proceeding of IS&T's 49th Annual Conference. - Minneapolis, Minnesota, 1996. - P.148-151.
12. Larichev T.A., Kagakin E.I. On Forming of the AgBr T-crystals During Physical Ripening of the Fine Emulsions in the Presence of KSCN. // Proceeding of IS&T's 49th Annual Conference. - Minneapolis, Minnesota, 1996. - P.155-156.
13. Larichev T.A., Kagakin E.I. The Dependence of Mean Size and Shape of AgBr T-crystals Created by Physical Ripening of the Fine Emulsions on the Fine Emulsion Crystallization Conditions. // Proceeding of IS&T's 49th Annual Conference. - Minneapolis, Minnesota, 1996. - P. 152-154.
14. Larichev T.A., Kagakin E.I. Non-uniformity of Halide Ions Distribution in AgBr(I) T-crystals Created by a Method of a Physical Ripening of Fine Emulsions. // Proceeding of IS&T's 50th Annual Conference. - Cambridge, Massachusetts, USA, 1997. - P. 158-159.

15. Larichev T.A., Kagakin E.I. Influence of Fine Emulsion Properties to the Sensitometric Characteristics of T-crystals Received in Result of a Physical Ripening of this Emulsion. // Proceeding of IS&Ts 50th Annual Conference. - Cambridge, Massachusetts, USA. 1997. - P.160-162.
16. Larichev T.A., Kagakin E.I. Three Stages in Formation of Silver Halide T-crystals Created by a Method of a Physical Ripening of Fine Emulsion. // Proceeding of IS&T's 50th Annual Conference. - Cambridge, Massachusetts, USA, 1997.-P.154-157.
17. Sechkarev B.A., Sotnikova L.V., Ryabova M.I., Larichev T.A., Gusev V.N. An Effect of a Desensitization by the Shell Precipitation on Chemically Sensitized AgHal Core Microcrystals. // Proceeding of IS&T's 50th Annual Conference. - Cambridge, Massachusetts, USA, 1997. - P.163-164.
18. Sotnikova L.V., Fomchenko V.M., Sechkarev B.A., Larichev T.A. Crystallization of AgCl Shell on Bromiodide Emulsion Microcrystals. // Proceeding of IS&T's 50th Annual Conference. - Cambridge, Massachusetts, USA, 1997. - P.67-168.
19. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Три стадии в формировании галогенидосеребряных фотоэмульсионных Т-кристаллов. // Журнал научной и прикладной фотографии. - 1997. - Т.42, №6. - С.22-26.
20. Larichev T.A., Kagakin E.I. On Mechanism of Silver Halide T-crystals Nucleation and Growth. // Proceeding of International Symposium on Silver Halide Imaging. - Vancouver, Canada, 1997. - P.51-56.
21. Larichev T.A., Kagakin E.I., Prosvirkina E.V., Titov F.V. Influence of Cd(II) Ions on Photoprocess Efficiency in Photoemulsion Heterocontact AgHal Crystals. // Proceeding of International Symposium on Silver Halide Imaging. - Vancouver, Canada, 1997. - P.57.
22. Sechkarev B.A., Sotnikova L.V., Larichev T.A. Influence of Stabilizers to an Internal Photosensitivity of Emulsion Microcrystals of a "Core-Shell" Type. // Proceeding of International Symposium on Silver Halide Imaging. - Vancouver, Canada, 1997. - P.96-98.
23. Larichev T.A., Kagakin E.I., Prosvirkina E.V., Sotnikova L.V., Sechkarev B.A. Comparative Research of Silver Halide Tabular Crystals Formation Processes During Fine Emulsion Physical Ripening and During Gel Aging. // Proceeding of IS&Ts 51st Annual Conference. - Portland, Oregon, USA, 1998.-P.317-321.
24. Larichev T.A., Kagakin E.I. Investigation of Growth of AgX Tabular Crystals. // Microscopy Research and Technique. -1998. - V.42, No.2. - P.139-144.

25. Larichev T.A., Kagakin E.J. The Investigation of Silver Halide Tabular Crystals Formation Mechanism. // Proceeding of International Congress on Imaging Science (ICPS'98). - 1998. Antwerp, Belgium. - V.I. - P.23-29.
26. Larichev T.A., Kagakin E.I., Titov F.V., Prosvirkina E.V. Crystallization of AgHal at a Presence of Cd(II) Ions. // Proceeding of International Congress on Imaging Science (ICPS'98). - 1998. - Antwerp, Belgium. - V.I. - P.286.
27. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И., Просвиркина Е.В. О влиянии SCN<sup>-</sup> на формирование плоских микрокристаллов AgBr. // Международная конференция "Физико-химические процессы в неорганических материалах" 1998, Кемерово. - 4.2. - С. 140.
28. Сечкарев Б.А., Ларичев Т.А., Утехин А.Н. Перспективы использования микрокристаллов гетероконтактного типа в технологии производства галогенсеребряных фотографических материалов нового поколения. // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 1998. Москва. - Рефераты докладов. - 4.2. - С.479.
29. Кагакин Е.И., Ларичев Т.А., Титов Ф.В. Феноменологическая модель образования и роста плоских микрокристаллов галогенидов серебра. // Журнал научной и прикладной фотографии. - 1999. - Т.44, № 2. - С.1-10.
30. Ларичев Т.А., Просвиркина Е.В. О формировании галогенсеребряных таблитчатых кристаллов методом рекристаллизации в желатиновом геле. // Журнал научной и прикладной фотографии. - 1999. - Т.44, № 3. - С.6-11.
31. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. О роли коалесцентного и ионного механизмов в процессе роста AgHal таблитчатых кристаллов. // Журнал научной и прикладной фотографии. - 1999. - Т.44, № 3. - С.12-18.
32. Larichev T.A. Experimental Research of the Mechanism of Growth of Silver Halide Tabular Microcrystals. // Proceeding of IS&T's PICS Conference. - Savannah, Georgia, USA. 1999. - P.425-427.
33. Larichev T.A., Prosvirkina E.V. Influence of Thiocyanate Ions on Sensitivity of Silver Halide Emulsions. // Proceeding of IS&T's PICS Conference. - Savannah, Georgia, USA. 1999. - P.8-10.
34. Larichev T.A., Dyudyaeva E.N., Young M.Y., Ahn H.C. Investigation of Kinetics of Recrystallization of Silver Halide Microcrystals by a Turbidimetric Method. // Proceeding of International Symposium on Silver Halide Imaging. - Sante-Adele, Quebec, Canada. 2000. - P. 54-58.
35. Sechkarev B.A., Sotnikova L.V., Rybova M.I., Larichev T.A., Ignatyeva T.A., Utechin A.N. Crystallization and Photographic Properties of Heterocontact

- AgBr/AgCl Microcrystals. // Proceeding of International Symposium on Silver Halide Imaging. - Sante-Adele, Quebec, Canada. 2000. - P. 106-108.
36. Larichev T.A., Kang T.S., Young M.Y., Ahn H.C. Formation of Monodisperse Hexagonal Tabular Microcrystals During Growth of AgBr(I) Lateral Shells on AgBr Cores. // Proceeding of International Symposium on Silver Halide Imaging. - Sante-Adele, Quebec, Canada. 2000. - P. 177-179.
37. Сечкарев Б.А., Просвиркина Е.В., Ларичев Т.А., Садова М.В. Композиционные микрокристаллы эпитаксиального типа на основе бромида серебра. // Тезисы докладов IX национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2000. - Москва, 2000. - С.391.
38. Larichev T.A., Prosvirкина E.V., Young M.Y., Ahn H.C. Recrystallization of Isometric AgBr Microcrystals in Gelatin Gel. // Journal of Imaging Science and Technology. - 2001. - V.45, No.3. - P.241-246.
39. Сечкарев Б.А., Просвиркина Е.В., Ларичев Т.А., Утехин А.Н., Кольмиллер А.А. Композиционные Т-кристаллы эпитаксиального типа на основе бромида серебра. // Журнал прикладной химии. - 2001. - Т.74, №7. - С. 1057-1059.
40. Ларичев Т.А., Просвиркина Е.В., Дюдяева Е.Н. Закономерности рекристаллизации микрокристаллов бромида серебра в желатиновом геле. // Тезисы докладов международного симпозиума "Фотография в XXI веке". - Санкт-Петербург, 2002. - С.59-61.
41. Дягилев Д.В., Сечкарев Б.А., Сотникова Л.В., Титов Ф.В., Утехин А.Н., Ларичев Т.А., Дюдяева Е.Н., Артемьева О.А. Фотосвойства гетерофазных таблитчатых микрокристаллов AgHal, допированных ионами тяжелых металлов. // Тезисы докладов международного симпозиума "Фотография в XXI веке". - Санкт-Петербург, 2002. - С.34.

